

ATTORNEY DOCKET NO.: U 013899-2

SERIAL NO.: 10//092,003

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-228888

(43)Date of publication of application : 24.08.1999

(51)Int.Cl. C09D 11/00
B41J 2/01
B41M 5/00

(21)Application number : 10-031712 (71)Applicant : CANON INC
(22)Date of filing : 13.02.1998 (72)Inventor : TOCHIHARA SHINICHI
NOGUCHI HIROMICHI
YANO YASUHIRO

(54) INK SET FOR INK JET RECORDING AND INK JET COLOR RECORDING USING THE SAME INK

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an ink set for ink jet recording capable of imparting vivid and high-quality color image to a medium to be recorded, especially in which ink receiving layer is formed and providing sufficiently satisfactory light resistance also in an industrial use, and provide an ink jet color-recording method.

SOLUTION: In this ink set comprising yellow, magenta and cyan inks, each ink has at least a pigment, a dispersing agent and water and 1-10 wt.% pigment having 0.05-0.3 μ m average particle diameter is included in each ink and the dispersing agent in an amount of 5-30 wt.% based on the pigment content is included in each ink, and the yellow ink has a pigment selected from the group comprising C.I. pigment yellows 109, 110, 138, 147, 151, 180 and 181 and the magenta ink has a pigment selected from a group comprising C.I. pigment reds 122, 202 and 207 and C.I. pigment violet 19 and the cyan ink has a pigment selected from C.I. pigment blues 15, 15:1, 15:2 and 15:3.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japan Patent Office

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-228888

(43) 公開日 平成11年(1999) 8月24日

(51) Int.Cl.⁹

識別記号

F I

C 0 9 D 11/00

C 0 9 D 11/00

B 4 1 J 2/01

B 4 1 M 5/00

A

B 4 1 M 5/00

E

B 4 1 J 3/04

1 0 1 Y

審査請求 未請求 請求項の数10 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平10-31712

(22) 出願日

平成10年(1998) 2月13日

(71) 出願人 000001007

キヤノン株式会社

東京都大田区下丸子3丁目30番2号

(72) 発明者 梶原 伸一

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 野口 弘道

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(72) 発明者 矢野 泰弘

東京都大田区下丸子3丁目30番2号 キヤ
ノン株式会社内

(74) 代理人 弁理士 吉田 勝広 (外1名)

(54) 【発明の名称】 インクジェット記録用インクセット及びこれを用いたインクジェットカラー記録方法

(57) 【要約】

【課題】 特にインク受容層を形成した被記録媒体に対し、鮮明で高品質のカラー画像が得られ、産業用途としても十分に満足な耐光性が得られるインクジェット記録用インクセット、及びインクジェットカラー記録方法の提供。

【解決手段】 イエロー、マゼンタ及びシアンインクからなるインクセットの各インクが、少なくとも顔料、分散剤及び水を有し、インク中に平均粒子径0.05~0.3 μ mの顔料を1~10重量%含み、顔料分に対して5~50%の分散剤を含み、イエローインクがC. I. の染料イエロー109、110、138、147、151、180及び181の群から、マゼンタインクがC. I. の染料レッド122、202、207、C. I. の染料バ イレット19の群から、シアンインクがC. I. の染料ブルー15、15:1、15:2、15:3からなる群から夫々選ばれる顔料を有するインクジェット記録用インクセット及びカラー記録方法。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 インクジェット記録装置及び記録媒体と共に使用されるイエローインク、マゼンタインク及びシアンインクからなるインクジェット記録用インクセットにおいて、各インクが、少なくとも顔料、分散剤、及び水系媒体を含有し、(a) 前記顔料の平均粒子径が、 $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の範囲内で (b) 前記顔料がインク中に1~10重量%含まれ、(c) 前記分散剤が、前記顔料分に対して5~50%含まれ、(d) 前記イエローインクが、C. I. ピグメントイエロー109、110、138、147、151、180及び181からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有し、(e) 前記マゼンタインクが、C. I. ピグメントレッド122、202、207、C. I. ピグメントバイオレット19からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有し、(f) 前記シアンインクが、C. I. ピグメントブルー15、15:1、15:2、15:3からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とするインクジェット記録用インクセット。

【請求項2】 記録媒体が、少なくとも親水性ポリマー及び/又は無機多孔質体を含有したコーティング支持体からなる請求項1に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項3】 イエローインクに含まれる顔料が、C. I. ピグメントイエロー109とC. I. ピグメントイエロー110である請求項1に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項4】 マゼンタインクに含まれる顔料が、C. I. ピグメントレッド122である請求項1に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項5】 シアンインクに含まれる顔料が、C. I. ピグメントブルー15:3である請求項1に記載のインクジェット記録用インクセット。

【請求項6】 インクジェット記録装置及び記録媒体とともに使用されるイエローインク、マゼンタインク及びシアンインクからなるインクジェット記録用インクセットを用いるインクジェットカラー記録方法において、各インクが、少なくとも顔料、分散剤、及び水を含有し、(a) 前記顔料の平均粒子径が、 $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の範囲内で (b) 前記顔料がインク中に1~10重量%含まれ、(c) 前記分散剤が、前記顔料分に対して5~50%含まれ、(d) 前記イエローインクが、C. I. ピグメントイエロー109、110、138、147、151、180及び181からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有し、(e) 前記マゼンタインクが、C. I. ピグメントレッド122、202、207、C. I. ピグメントバイオレット19からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有し、(f) 前記シアンインクが、C. I. ピグメントブルー15、15:1、15:2、15:3からなる群から選ばれる少なくとも1

種を含有することを特徴とするインクジェットカラー記録方法。

【請求項7】 記録媒体が、少なくとも親水性ポリマー及び/又は無機多孔質体を含有したコーティング支持体からなる請求項6に記載のインクジェットカラー記録方法。

【請求項8】 イエローインクに含まれる顔料が、C. I. ピグメントイエロー109とC. I. ピグメントイエロー110である請求項6に記載のインクジェットカラー記録方法。

【請求項9】 マゼンタインクに含まれる顔料が、C. I. ピグメントレッド122である請求項6に記載のインクジェットカラー記録方法。

【請求項10】 シアンインクに含まれる顔料が、C. I. ピグメントブルー15:3である請求項6に記載のインクジェットカラー記録方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、インクジェットカラー記録、特にコーティングを施した特殊媒体に対して、鮮明で高品質な画像と優れた画像の耐光性を与えるインクジェット記録用インクセット及びインクジェットカラー記録方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、インクジェット印刷は、カラープリンターの登場と、カラー画像を処理することができるパソコン用ソフトウェアの発達に伴い、とりわけオフィスや個人使用において、より高精細なフルカラー画像を得たいという要求が高まっている。そのためにプリントヘッドの高解像度化や光沢性、白色度の高い、高吸収性のインクジェット用特殊媒体等の開発も急速に進められている。更に、インクジェット印刷システムは、非接触印刷システムであるため製版の必要もなく、又、高速印刷も可能であることから、産業用途の分野においても期待されている。

【0003】このようなインクジェット記録方法においては、通常は、水性インクが用いられているが、最近では、インクジェット記録に水性顔料インクを用いる試みがなされるようになってきた。その理由は、水性顔料インクによって形成された画像に、耐水性及び耐光性等の堅牢性を与える最もよい材料であるからである。このような水性顔料インクについては、例えば、特開平2-255875号公報、特開平4-334870号公報、特開平4-57859号公報及び特開平4-57860号公報等に、画像の印字品位、インクの吐出特性、保存安定性、目詰まり性及び定着性等の基本的な特性を満たすインクジェット用水性顔料インクが開示されている。

【0004】しかしながら、顔料インクを用いて高精細なフルカラー画像を得ようとすると、普通紙では十分な彩度が得られないという点から、表面にインク受容層が

設けられているインクジェット用の特殊媒体を選択しなければならないのが現状である。又、産業用途においては、インク吸収性のない基材が画像形成対象（被記録媒体）となる場合が多く、そのような場合にも、インク受容層が基材の上にコーティングされた被記録媒体を使用しなければならない。

【0005】このように、インクジェット用の特殊な被記録媒体を用いて、彩度の高い、高品質の画像を得るという技術手段は、従来より、染料系のインクではなかり検討されているが、染料系のインクによって形成された記録画像の耐光性、即ち、光退色によって画像が劣化するという問題については未だ解決されていない。そこで、インクの色材を従来の染料から顔料に変えたインクについて、前述したようなインクジェット記録用インクに要求される基本的な特性の改良が進められた結果、先にも述べたように、種々の顔料インクを用いて、様々な種類の記録媒体にカラー画像を印刷することが可能となってきた。そして、顔料インクを用いて形成された画像における耐光性等の諸特性についても、十分な検討がなされるようになってきた。その結果、有機顔料を使用したカラー顔料インクにおいても、使用する顔料の種類によっては、記録画像を形成した場合に、必ずしも満足し得る耐光性が得られるとは限らないことがわかった。特に、太陽光が直接画像にあたる屋外での使用等が対象となる産業用途においては、明らかに適さないものがあることがわかった。

【0006】更に、イエロー、マゼンタ、シアンの3原色から、2次色のレッド、グリーン、ブルーを得るインクジェットカラー記録の場合には、3原色のうちどれか1色でも光退色が発生したり、或いはその進行速度が他色と異なる場合には、2次色にもその影響が直接及んで画像のカラーバランスが大きく崩れることになり、得られる画像が見栄えの悪いカラー画像になってしまう。又、このような光退色は、特に、前述したようなインクジェット用の特殊な被記録媒体を使用した場合に顕著に発生する傾向がある。一方、普通紙等の非コーティング媒体においては、一般的にその変化率は小さい傾向にある。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】従って、本発明の目的は、インクジェットカラー記録、特に、インクジェット用にコーティングを施したインク受容層を形成した特殊な被記録媒体に対して、鮮明で高品質のカラー画像が得られ、且つ、産業用途としても十分に満足できる耐光性が得られるインクジェット記録用インクセット、及び該インクセットを用いるインクジェットカラー記録方法を提供することである。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的は以下の本発明によって達成される。即ち、本発明は、インクジェット

記録装置及び記録媒体と共に使用されるイエローインク、マゼンタインク及びシアンインクからなるインクジェット記録用インクセットにおいて、各インクが、少なくとも顔料、分散剤、及び水系媒体を含有し、(a)前記顔料の平均粒子径が、 $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の範囲内で(b)前記顔料がインク中に $1 \sim 10$ 重量%含まれ、(c)前記分散剤が、前記顔料分に対して $5 \sim 50\%$ 含まれ、(d)前記イエローインクが、C. I. ピグメントイエロー109、110、138、147、151、180及び181からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有し、(e)前記マゼンタインクが、C. I. ピグメントレッド122、202、207、C. I. ピグメントバイオレット19からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有し、(f)前記シアンインクが、C. I. ピグメントブルー15、15:1、15:2、15:3からなる群から選ばれる少なくとも1種を含有することを特徴とするインクセット、及びこれを用いたインクジェットカラー記録方法である。

【0009】

【発明の実施の形態】本発明のインクセットを構成する各インクは、大きく分けると下記の2つの構成要件からなっている。先ず第1の要件は、本発明のインクセットを構成する各インクは顔料インクであるが、顔料インクを使用してインクジェット記録を行なった場合に、安定した吐出性を維持し、所定の画像を認識できるようにするための要件である。つまり、インクに使用する顔料の平均粒径が、 $0.05 \sim 0.3 \mu\text{m}$ の範囲であり、且つ、その含有量が、インク中において $1 \sim 10$ 重量%の範囲であり、更に、顔料を分散させるための分散剤が、顔料分に対して $5 \sim 50\%$ の範囲でインク中に含有されていることを要する。即ち、顔料の平均粒径が $0.3 \mu\text{m}$ よりも大きくなると、長期保存時において顔料粒子の沈降が発生し易くなり、プリントヘッドのノズル内、或いはノズルに至るインク流路において目詰まりの原因となる。一方、平均粒径が $0.05 \mu\text{m}$ よりも小さいと記録画像の彩度が低下する傾向があり、又、このような粒径の顔料を使用して、品質上、安定した顔料分散液を得るのは、量産性、コスト面等からも好ましい範囲とは言えない。本発明において、より好ましい顔料の平均粒径の範囲は、 $0.07 \mu\text{m} \sim 0.2 \mu\text{m}$ の範囲である。

【0010】又、インク中における顔料の含有量については、インク中に顔料が1重量%よりも少ない範囲で含まれている場合は、被記録媒体上での画像濃度が不十分であり、10重量%よりも多く含まれている場合は、顔料自体の増量と、それに伴う分散剤の含有量の増量から、インクの粘度上昇が著しくなるため、プリントヘッドの周波数応答性が非常に悪くなる。本発明において、より好ましいインク中における顔料の含有量は、 $3 \sim 7$ 重量%の範囲である。更に、顔料を分散させるためにインク中に添加させる分散剤の量については、顔料分に対

して5%よりも少ない場合は、顔料を安定して分散させるには不十分であり、一方、50%よりも多い場合には、分散剤の種類によっては、インク粘度の上昇、表面張力の低下、或いは起泡性等の問題が発生する恐れがあり、より安定したインクの吐出特性が得られないことが多くなる。本発明において、より好ましい分散剤の量は、顔料分に対して10~30%の範囲である。

【0011】本発明のインクセットを構成する各インクに要求される第2の要件は、上記の第1の要件を満たす範囲内で、記録されたカラー画像が良好な色相と、高い色彩度を有し、且つ十分な耐光性を満足できる、イエロー、マゼンタ及びシアンの3原色からなる顔料セットを選択することである。既存の印刷システムで一般的に使用されている顔料インクと、本発明のインクジェット記録用インクセットを構成している顔料インクとの大きな相違点の一つは、インクの色材として使用する顔料の粒子径の相違にある。本発明で使用する顔料の粒子径は、先に述べたインクジェット適性を満足させるために、より微粒子化されている。そのために、微粒子化された顔料を含むインクを使用して画像を形成した場合に、記録媒体上での光の反射、吸収といった光学特性において異なる挙動を示す。その結果、同一種の顔料を使用したとしても、印刷物の色相や反射濃度、更には耐光性においても、従来より、印刷分野において通常行なわれている色特性や耐光性が得られないことが生じる。特に、原色から2次色を得るインクジェット記録システムの場合には、原色の色特性や耐光性の影響が2次色にも直接及ぶため、イエロー、マゼンタ及びシアンの3原色を選択する場合には、上記第1の要件を満たす範囲内で、且つインクジェット用として最適な3原色の顔料の組み合わせを選択する必要がある。

【0012】これに対し、本発明者等は、種々の種類の顔料を用いて上記第1の要件を満足するインクの調製を行い、該インクを用いて記録画像を形成し、該記録画像について色特性及び耐光性を評価し、最適なインクセットを構成し得るインクジェット用として最適な3原色の顔料の組み合わせについて検討を行なった。この場合に、耐光性については、原色及び2次色を含む様々な画像サンプルを作製し、これらの画像について光曝露による促進試験を実施し、光退色による画像劣化の許容範囲を以下の方法で定めた。まず、光曝露を行なう前と後における同一画像サンプルの $L^*a^*b^*$ 色空間の L^* 、 a^* 、 b^* 座標を測定し、更にその測定値から、画像サンプルを光曝露した前後における2つのサンプルにおける色差異の二乗の合計の平方根を計算することによって、色差 ΔE の値を求めた。同時に、3原色、及びそれらから得られる2次色の夫々の画像の光退色に対して官能評価を行ない、上記で測定した色差 ΔE の値との相関を調べたところ、光退色による画像劣化の許容範囲としては、 $\Delta E \leq 10$ である場合が望ましいことがわかった。

【0013】そこで、本発明者等は、先ず第1の要件を満たし、且つ3原色の光退色が $\Delta E \leq 10$ となるような、イエロー、マゼンタ及びシアンの顔料の組み合わせについて鋭意検討を行なった。この結果、イエロー顔料として、C. I. ピグメントイエロー109、110、138、147、151、180及び181からなる群から少なくとも1種、又、マゼンタ顔料として、C. I. ピグメントレッド122、202、207、C. I. ピグメントバイオレット19からなる群から少なくとも1種、更に、シアン顔料として、C. I. ピグメントブルー15、15:1、15:2、15:3からなる群から少なくとも1種を夫々選んでなる3原色の顔料の組み合わせを各インクに用いたときに、所望の好ましい結果が得られることがわかった。更に、本発明のインクセットにおけるより好ましい顔料の組み合わせとしては、イエロー顔料として、C. I. ピグメントイエロー109と110の混合系を用い、マゼンタ顔料としてC. I. ピグメントレッド122を用い、シアン顔料としてC. I. ピグメントブルー15:3を用いたときであった。

【0014】又、上記したような顔料インクの組み合わせからなる本発明のインクセットは、普通紙等の非コーティングの被記録媒体はもとより、少なくとも親水性ポリマー及び/又は無機多孔質体含有したコーティング支持体からなる被記録媒体に対し画像を形成した場合に、特に優れた効果が発揮される。即ち、このような被記録媒体のインク受容層を構成する親水性ポリマーや無機多孔質体は、大気中の酸素、オゾン、種々の光源等を介して、化学的或いは物理的作用により有機顔料の光退色を促進する傾向があるが、本発明のインクセットを使用して画像を形成すれば、耐光性を満足し得る画像が得られる。

【0015】上記した被記録媒体のインク受容層を構成する親水性ポリマーとしては、従来公知の物質を使用することができる。例えば、デンプン、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、アルギン酸、ゼラチン、ポリビニルアルコール、ポリビニルアセタール、ポリエチレンオキサイド、ポリアクリル酸ソーダ、架橋型ポリアクリル酸、ポリビニルメチルエーテル、ポリスチレンスルホン酸、4級ポリビニルピリジン、ポリアクリルアミド、ポリビニルピロリドン、ポリアミン、水性ウレタン樹脂、水溶性アクリル樹脂、水溶性エポキシ化合物、水溶性ポリエステル等を挙げることができる。又、上記ポリマーの変性物、例えば、カチオン変性ポリビニルアルコール、カチオン変性ポリビニルピロリドン等のイオン変性物等も適宜使用することができる。更に、上記被記録媒体のインク受容層を構成するために用いられる無機多孔質体としては、シリカゲル、アルミナ、ゼオライト及び多孔質ガラス等を挙げることができ

る。

【0016】本発明のインクセットを構成する各顔料インクに使用する顔料を分散させるための分散剤としては、通常の水溶性界面活性剤や水溶性樹脂を用いることができる。

【0017】本発明で利用できる水溶性界面活性剤の具体例としては、下記のものが挙げられる。例えば、アニオン性界面活性剤としては、高級脂肪酸塩、アルキル硫酸塩、アルキルエーテル硫酸塩、アルキルエステル硫酸塩、アルキルアリールエーテル硫酸塩、アルキルスルホン酸塩、スルホコハク酸塩、アルキルアリル及びアルキルナフタレンスルホン酸塩、アルキルリン酸塩、ポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩、アルキルアリールエーテルリン酸塩等が挙げられる。又、カチオン性界面活性剤としては、アルキルアミン塩、ジアルキルアミン塩、テトラアルキルアンモニウム塩、ベンザルコニウム塩、アルキルピリジニウム塩、イミダゾリニウム塩等が挙げられる。更に、両性界面活性剤としては、ジメチルアルキルウラウリルベタイン、アルキルグリシン、アルキルジ（アミノエチル）グリシン、イミダゾリニウムベタイン等が挙げられる。

【0018】又、ノニオン系界面活性剤としては、ポリオキシエチレンアルキルエーテル、ポリオキシエチレンアルキルアリールエーテル、ポリオキシエチレンポリオキシプロピレングリコール、グリセリンエステル、ソルビタンエステル、ショ糖エステル、グリセリンエステルのポリオキシエチレンエーテル、ソルビタンエステルのポリオキシエチレンエーテル、ソルビトールエステルのポリオキシエチレンエーテル、脂肪酸アルカノールアミド、ポリオキシエチレン脂肪酸アミド、アミノオキシド、ポリオキシエチレンアルキルアミン等が挙げられる。本発明のインクセットで使用する顔料に対しては、上記のうちでも、特にアニオン性界面活性剤、中でもポリオキシエチレンアルキルエーテルリン酸エステル塩を用いることが好ましい。

【0019】又、本発明で使用する顔料分散剤として利用できる水溶性樹脂の具体例としては、下記のものが挙げられる。例えば、スチレン、スチレン誘導体、ビニルナフタレン誘導体、 α 、 β -エチレン性不飽和カルボン酸の脂肪族アルコールエステル等、アクリル酸、アクリル酸誘導体、マレイン酸、マレイン酸誘導体、イタコン酸、イタコン酸誘導体、フマル酸、フマル酸誘導体等から選ばれた少なくとも2つ以上の単量体からなるブロック共重合体、或いはランダム共重合体、又は、これらの塩等が挙げられる。これらの水溶性樹脂は、塩基を溶解させた水溶液に可溶なアルカリ可溶型樹脂であり、インクジェット用インクに用いた場合に、分散液の低粘度化が可能であり、且つ分散も容易であるという利点があるので特に好ましい。

【0020】更に、本発明で使用する水溶性樹脂として

は、親水性単量体からなるホモポリマー、又はそれらの塩でもよい。又、ポリビニルピロリドン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ナフタレンスルホン酸ホルムアルデヒド縮合物等の水溶性樹脂、ロジン、セラック等の天然樹脂も使用することが可能である。又、本発明においては、これらの水溶性樹脂の中でも、重量平均分子量が1,000~15,000の範囲のものを使用することが好ましい。

【0021】本発明のインクセットを構成する各顔料インクは、上記した顔料及び分散剤と、これらを分散させるための水系媒体とを少なくとも有するが、この際に使用する好適な水性媒体としては、水、又は水と水性有機溶剤の混合溶媒を使用することが好ましい。本発明において水としては種々のイオンを含有する一般の水ではなく、イオン交換水（脱イオン水）を使用するのが好ましい。本発明において使用するインクの、インクにおける水の含有量は、通常20~90重量%、好ましくは30~70重量%の範囲である。

【0022】又、本発明において、水と混合して使用し得る水溶性有機溶剤としては、下記の如き3群に分けることができる。即ち、保湿性が高く、蒸発しにくく、親水性に優れる第1群の溶剤、有機性があり疎水性の表面への濡れ性がよく、蒸発乾燥性もある第2群の溶剤、適度の濡れ性を有し低粘度の第3群の溶剤（一価アルコール類）である。本発明においては、これらの溶剤の中から目的に応じて適宜に選択して使用すればよい。

【0023】第1群に属する溶媒としては、エチレングリコール、ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、トリプロピレングリコール、グリセリン、1,2,4-ブタントリオール、1,2,6-ヘキサントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、1,2-ブタンジオール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、ジメチルスルホキシド、ダイアセトンアルコール、グリセリンモノアリールエーテル、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ポリエチレングリコール300、チオジグリコール、N-メチル-2-ピロリドン、2-ピロリドン、 γ -ブチロラクトン、1,3-ジメチル-2-イミダゾリジノン、スルフォラン、トリメチロールプロパン、トリメチロールエタン、ネオペンチルグリコール、エチレングリコールモノメチルエーテル、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノイソプロピルエーテル、エチレングリコールモノアリールエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、トリエチレングリコールモノメチルエーテル、トリエチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、 β -ジヒドロキシエチルウレア、ウレア、アセトニルアセトン、ペンタエリスリトール、1,4-シクロヘキサンジオール等が挙げられる。

【0024】第2群に属する溶媒としては、ヘキシレングリコール、エチレングリコールモノプロピルエーテル、エチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールモノイソブチルエーテル、エチレングリコールモノフェニルエーテル、ジエチレングリコールジエチルエーテル、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノイソブチルエーテル、トリエチレングリコールモノブチルエーテル、トリエチレングリコールジメチルエーテル、トリエチレングリコールジエチルエーテル、テトラエチレングリコールジメチルエーテル、テトラエチレングリコールジエチルエーテル、プロピレングリコールモノブチルエーテル、ジプロピレングリコールモノメチルエーテル、ジプロピレングリコールモノエチルエーテル、ジプロピレングリコールモノプロピルエーテル、ジプロピレングリコールモノブチルエーテル、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、グリセリンモノアセテート、グリセリンジアセテート、グリセリントリアセテート、エチレングリコールモノメチルエーテルアセテート、ジプロピレングリコールモノメチルエーテルアセテート、シクロヘキサノール、1, 2-シクロヘキサジオール、1-ブタノール、3-メチル-1, 5-ペンタンジオール、3-ヘキセン-2, 5-ジオール、2, 3-ブタンジオール、1, 5-ペンタンジオール、2, 4-ペンタンジオール、2, 5-ヘキサジオール等が挙げられる。

【0025】第3群に属する溶媒としては、エタノール、n-プロパノール、2-プロパノール、1-メトキシ-2-プロパノール、フルフリルアルコール、テトラヒドロフルフリルアルコール等が挙げられる。以上の如き水溶性有機溶媒の総量は、概ねインク全体に対して5

〜40重量%の範囲で使用する事が好ましい。

【0026】又、本発明のインクセットを構成する水性の各顔料インクには、以上の成分の他、必要に応じて界*

* 面活性剤、pH調整剤、防腐剤等を添加することが可能である。例えば、界面活性剤をインク中に添加すれば、バブルジェット方式のインクジェット記録装置における発熱ヒーター、吐出ノズル表面への濡れ性の調節等に有益である。この際に使用する材料としては、既存の市販品から適宜に選択することができる。

【0027】本発明のインクセットを構成する各顔料インクは、上記した材料を分散機によって分散して作製されるが、この際の分散機としては、一般に使用される分散機なら如何なるものも使用し得る。具体的には、例えば、ボールミル、ローミル、サンドミル等の分散機が挙げられるが、これらの中でも高速度のサンドミルが好ましく、例えば、スーパーミル、サンドグラインダー、ビーズミル、アジテータミル、グレンミル、ダイノミル、パールミル、コボルミル（いずれも商品名）等を好ましく使用できる。

【0028】本発明のインクセットを構成する各インクの色材として用いる顔料には、先に述べたように、平均粒径が0.05〜0.3μmの微粒子が用いられるが、所望の粒度分布を有する顔料の分散体を得る方法としては、下記の方法を用いることができる。例えば、分散機に使用する粉砕メディアのサイズを小さくする、粉砕メディアの充填率を大きくする、或いは、粉砕処理時間を長くする、粉砕速度を遅くする等の方法や、粉砕後、フィルターや遠心分離機等で分級する等の手法を用いることができる。勿論、これらの手法を適宜組合せてもよい。

【0029】

【実施例】次に実施例及び比較例を挙げて本発明を更に具体的に説明する。先ず、本発明の実施例1で使用するイエロー、マゼンタ及びシアンの3色のカラーインクを夫々下記の方法で作製した。

<イエローインク1>

(1) イエロー分散液の作製

| | |
|-------------------------------|-------|
| スチレン-アクリル酸共重合体（重量平均分子量：約7000） | 4.7部 |
| モノエタノールアミン | 1.0部 |
| ジエチレングリコール | 5.0部 |
| イオン交換水 | 65.0部 |

先ず、上記成分を容器の中に入れて混合し、ウォーターバスで70℃に加熱し、樹脂分を完全に溶解させた。次に、この溶液に、ピグメントイエロー109を22部と、ピグメントイエロー110を1.3部、イソプロピルアルコールを1.0部加え、30分間プレミキシングを行った後、下記の分散条件で分散処理を行って、顔料分散液を作製した。

- ・分散機：サンドグラインダー
- ・粉砕メディア：ジルコニウムビーズ 1mm径
- ・粉砕メディアの充填率：50%（体積）

上記イエロー分散液

・粉砕時間：3時間

更に、上記で得た分散液を遠心分離処理（12,000rpm、20分間）することによって、粗大粒子を除去してイエロー分散液とした。

【0030】(2) インクの作製

インクの作製は、上記イエロー分散液を使用し、これに以下の成分を加えて所定の濃度にし、これらの成分を十分に混合攪拌して本実施例のイエローインク1を調製した。

30部

| | |
|-----------------|-----|
| 11 | 12 |
| グリセリン | 10部 |
| ジエチレングリコール | 10部 |
| ポリエチレングリコール#400 | 5部 |
| イオン交換水 | 45部 |

上記で得られたイエローインク1中の顔料の平均粒子径は0.097 μ mであり、インクの粘度が3.6cp、*表面張力が43dyn/cm、pHが9.5であった。
【0031】

<マゼンタインク1>

(1) マゼンタ分散液の作製

| | |
|---------------------------|-------|
| ポリオキシエチレントリデシルエーテルリン酸エステル | 3.5部 |
| モノエタノールアミン | 1.0部 |
| ジエチレングリコール | 5.0部 |
| イオン交換水 | 65.0部 |

先ず、上記成分を容器の中に入れて混合し、ウォーターバスで70℃に加熱し、樹脂分を完全に溶解させた。次に、この溶液に、ピグメントレッド122を24部、イソプロピルアルコールを1.0部加え、30分間ブレミキシングを行った後、上記イエロー分散液の作製の場合と同様の分散処理を行ってマゼンタ分散液を作製した。*

※【0032】(2) インクの作製

インクの作製は、上記マゼンタ分散液を使用し、これに以下の成分を加えて所定の濃度にし、これらの成分を十分に混合攪拌して本実施例のマゼンタインク1を調製した。

| | |
|-----------------|-----|
| 上記マゼンタ分散液 | 30部 |
| グリセリン | 10部 |
| ジエチレングリコール | 10部 |
| ポリエチレングリコール#400 | 5部 |
| イオン交換水 | 45部 |

上記で得られたマゼンタインク1中の顔料の平均粒子径は0.15 μ mであり、インクの粘度が3.0cp、表面張力が32.7dyn/cm、pHが8.1であった。★

【0033】

<シアンインク1>

(1) シアン分散液の作製

| | |
|---------------------------|-------|
| ポリオキシエチレントリデシルエーテルリン酸エステル | 3.5部 |
| モノエタノールアミン | 1.0部 |
| ジエチレングリコール | 5.0部 |
| イオン交換水 | 65.5部 |

先ず、上記成分を容器の中に入れて混合し、ウォーターバスで70℃に加熱し、樹脂分を完全に溶解させた。次に、この溶液に、ピグメントブルー15:3を24部、イソプロピルアルコールを1.0部加え、30分間ブレミキシングを行った後、上記イエロー分散液の作製の場合と同様の分散処理を行ってシアン分散液を作製した。

☆合と同様の分散処理を行ってシアン分散液を作製した。

【0034】(2) インクの作製

インクの作製は、上記シアン分散液を使用し、これに以下の成分を加えて所定の濃度にし、これらの成分を十分に混合攪拌して本実施例のシアンインク1を調製した。

| | |
|-----------------|-----|
| 上記シアン分散液 | 30部 |
| グリセリン | 10部 |
| ジエチレングリコール | 10部 |
| ポリエチレングリコール#400 | 5部 |
| イオン交換水 | 45部 |

上記で得られたマゼンタインク1中の顔料の平均粒子径は0.081 μ mであり、インクの粘度が3.5cp、表面張力が33.4dyn/cm、pHが9.1であった。

【0035】実施例1

上記のようにして得られた<イエローインク1>、<マゼンタインク1>、<シアンインク1>からなる本実施例のインクセット1を、記録信号に応じた熱エネルギー

を付与することによりインクを吐出させるオンデマンド型記録ヘッドを複数個有するインクジェットカラー記録装置に適用して画像を形成し、耐光試験及び吐出試験等を行った。先ず、本実施例のインクセット1を構成する各インクを用い、親水性ポリマーを含有したコーティング支持体からなる記録媒体HG-101(キヤノン社製)上に、イエロー、マゼンタ、シアンの各々単色のフルベタ画像と、これら3原色の組み合わせからなる2次色

のレッド、グリーン及びブルーのフルベタ画像を印刷した。その際、フルベタ印刷部のインク打込み量は、 $3 \times 10^5 \sim 3 \times 10^6 \text{ p l / cm}^2$ の範囲とした。次に、上記で得られた印刷物に対して、アトラスフェードメーター（東洋精機製）を用いて、キセノンランプで500時間まで促進耐光試験を行い、夫々100時間毎に、耐光試験前後の印刷物の $L^* a^* b^*$ 色空間の L^* 、 a^* 、 b^* 座標を分光光度計CMS-500（村上色彩技術研究所）で測定した。それらの測定値から、耐光試験前後の色差異の二乗の合計の平方根を計算することにより、光退色のパラメーターとして色差 ΔE を求めた。その結果を図1に示した。この ΔE の数値が大きい程、印刷物の色相の差異が大きいことを示す。つまり、光退色による変化が大きいことを意味する。図1が示す様に、インクセット1は、500時間に及ぶ促進耐光試験に対して、3原色はもとより、3原色から得られる2次色においても光*

<イエローインク2>

(1) イエロー分散液の作製

| | |
|-------------------------------|-------|
| スチレン-アクリル酸共重合体（重量平均分子量：約7000） | 4.7部 |
| モノエタノールアミン | 1.0部 |
| ジエチレングリコール | 5.0部 |
| イオン交換水 | 65.0部 |

まず、上記成分を容器の中に入れて混合し、ウォーターバスで70℃に加熱し、樹脂分を完全に溶解させた。次に、この溶液に、ピグメントイエロー74を23.3部、イソプロピルアルコールを1.0部加え、30分間プレミキシングを行った後、実施例1と同様の分散処理を行って、イエロー顔料分散液を作製した。 ※

| | |
|-----------------|-----|
| 上記分散液 | 30部 |
| グリセリン | 10部 |
| ジエチレングリコール | 10部 |
| ポリエチレングリコール#400 | 5部 |
| イオン交換水 | 45部 |

上記で得られたイエローインク2中の顔料の平均粒子径は $0.145 \mu\text{m}$ であり、インクの粘度が4.1cp、表面張力が 37.5 dyn/cm 、pHが9.7であった。

【0039】比較例1

上記で得られたイエローインク2を用い、これに実施例1で使用したと同じくマゼンタインク1>とシアンインク1>を使用して、比較例のインクセット2を得た。そして、<イエローインク2>、<マゼンタインク1>及び<シアンインク1>からなるインクセット2を使用して、実施例1と同様の耐光試験等を行なって、インクセットを評価した。

【0040】その結果を図2に示したが、耐光試験100時間の時点では、イエローのみが色差 $\Delta E=14$ であり、フルベタ印刷部において僅かに退色しているように見えるが、イエローから得られる2次色のレッド、グリーンへの影響は殆どなかった。このため、イエローの

*退色のレベルが $\Delta E \leq 10$ であった。耐光試験後における実印刷物を目視にて観察したところ、耐光試験前のものに対して遜色はまったく感じられなかった。

【0036】又、本実施例のインクセット1をカラープリンタBJC-410J（キヤノン社製）の記録ヘッドBC-21に充填し、各色の顔料インクの吐出特性を評価したところ、周波数6KHzにおいても 10 m/s 以上の安定した吐出速度と、所定の吐出量を安定して持続できることを確認した。更に、カラープリンタBJC-600（キヤノン社製）にて、7.5% dutyのカラー画像を連続して1万枚印字させたところ、記録ヘッド及びプリンタ本体に対する不具合等の発生もなく、最後まで1枚目の画像品位を維持することができた。

【0037】次に、本発明の比較例で使用したイエローインク2は下記の方法で作製した。

※【0038】(2) インクの作製

インクの作製は、上記イエロー分散液を使用し、これに以下の成分を加えて所定の濃度にし、これらの成分を十分に混合攪拌して本実施例のイエローインク2を調製した。

フルベタ印刷が少ない画像においては、殆ど気にならないレベルであり、屋内に放置されている限りにおいては、このインク程度の実力があれば特に問題とされないレベルである。

【0041】しかし、耐光試験が200時間に及ぶと、図2に示したように、イエローの退色が $\Delta E=35$ と顕著になり、目視した場合に、文字の判読が困難であった。更に、イエローから得られる2次色のレッドとグリーンへの影響も、各々 $\Delta E=12$ と多少表れるようになった。この場合には、ある程度の面積を有するフルベタ印刷部において、これらの光による退色の程度が官能的に認識され、画像が色褪せた印象を与えるようになる。更に、図2に示したように、耐光試験時間が300時間以上になると、 $\Delta E \geq 50$ になり、イエローインクは、殆ど退色してしまった。この結果、イエローインクから得られる2次色のレッドの色相はマゼンタ寄りに、又、2次色のグリーンの色相はシアン寄りに、時間の経過と

共にシフトしていった。このため、目視で観察した場合に、試験前とは著しく事なる色調の画像になってしまった。従って、本比較例のインクセット2は、長期間、太陽光に曝される野外放置等される用途には適用できるレベルにはないと判断した。

【0042】

【発明の効果】以上説明したように、本発明によれば、インクジェットカラー記録、特にインクジェット用のコーティングを施した特殊な被記録媒体に対して、鮮明で高品質なカラー画像を与え、更に、産業用の用途におい

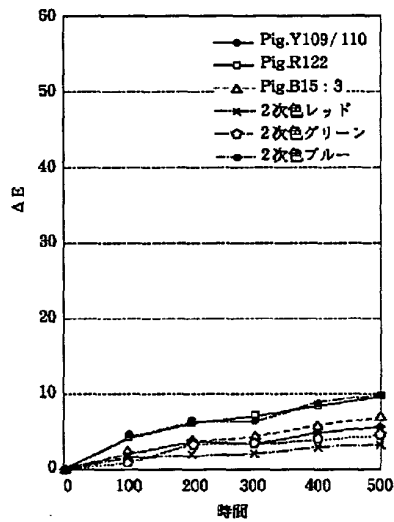
てさえも十分に満足できる耐光性を有する画像を得ることが可能なインクジェット記録用インクセット、及びこれを用いたインクジェットカラー記録方法が提供される。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1のインクセットを使用した場合の耐光試験結果を示す図である。

【図2】比較例1のインクセットを使用した場合の耐光試験結果を示す図である。

【図1】



【図2】

